

М.Г.МЕНЖУЛИН, *д-р техн. наук, профессор, (812)3288254*
А.В.МОНТИКОВ, *канд. техн. наук, доцент, (812)3288633*
С.В.ВАСИЛЬЕВ, *канд. техн. наук, ведущий инженер, vas-sv@spmi.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

M.G.MENZHULIN, *Dr. in eng. sc., professor, (812)3288254*
A.V.MONTIKOV, *PhD in eng. sc., associate professor, (812)3288633*
S.V.VASILIEV, *PhD in eng. sc., leading engineer, vas-sv@spmi.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА ПРИ РАЗРУШЕНИИ УГЛЯ

Рассмотрены термодинамические условия на поверхностях трещин, образующихся в угле в процессе его разрушения. Показано, что температура на поверхностях трещин на стадии разрушения сравнима с температурой плавления угля и возгорания метана. Приводятся соотношения для оценки развития фазовых переходов на поверхностях трещин в угле. Показано, что количество образующегося метана пропорционально общей поверхности кусков угля при разрушении. Для снижения количества образующегося метана рекомендуется уменьшать нагрузки на забой.

Ключевые слова: метан, уголь, разрушение, трещины, фазовый переход.

PHYSICAL PROCESSES METHANE FORMATION AS A RESULT OF COAL DISINTEGRATION

Considered are the thermodynamic conditions on the surfaces generated in coal cracks in the process of its destruction. It is shown that the temperature at the surface of cracks on the stage of destruction is comparable with the melting temperature of coal and ignition of methane. Ratios for the assessment of the development phase transitions on the surfaces of coal cracks. It is shown that the rate of methane in proportion to the total surface of the pieces of coal at destruction. To reduce the amount of methane generation it is recommended to reduce the load on the breakage face.

Key words: methane, coal, disintegration, cracks, phase transition.

При разрушении угля образуются куски, ограниченные поверхностями. Кроме того, в естественном состоянии внутри кусков имеется большое количество дефектов – пустот и микротрещин. В процессе деформирования при воздействии рабочих органов механизмов происходит увеличение размеров таких дефектов. Внутри дефектов находятся газы. Их количество возрастает при увеличении размера дефектов. Таким образом, есть два источника газов – имеющиеся внутри дефектов и образующиеся при увеличении размеров трещин.

Возможен вариант появления новых дефектов и микротрещин. Структура угля сильно различается на различных стадиях метаморфизма [5]. В отсутствие микротрещин наблюдается большое количество мелких сферических неоднородностей (заполненных метаном микрообъемов). При достижении некоторого критического количества пустот они сливаются, удлиняются. Происходит также разделение отдельных пустот при их предварительном сужении. При образовании трещин (или микротрещин) существенно уменьшается количество

мелких сферических пустот, а весь содержащийся в них газ переходит в полость, образуемую трещинами. После удаления газа он вновь образуется в угле на различных стадиях метаморфизма.

Расстояние между микротрещинами составляет от сотых до десятых долей миллиметра. Температура поверхностного слоя трещин в момент их образования выше, чем в окружающей среде. В гранитах такое повышение температуры достигает 10^3 К, оно зафиксировано экспериментально с помощью тепловизора. Для углей таких данных нет. Можно оценить повышение температуры поверхности на основании оценки энергии активации разрушения и данных по спекаемости и коксуетности угля.

Спекаемость – свойство угля размягчаться, переходить в пластическое состояние и образовывать связанный нелетучий остаток при нагревании без доступа воздуха. Для измерения спекаемости уголь нагревают до 600 °С.

Из данных по спекаемости угля температура его аморфизации составляет $500-600$ °С. Из общих положений физики также следует, что для угля температура $500-600$ °С является температурой аморфизации, выше которой происходят процессы предплавления. Плавление наступает при температуре $950-1050$ °С, т.е. $T_{пл} = 2T_{ам}$.

Коксуетность – свойство измельченного угля спекаться с последующим образованием кокса – твердого углефицируемого продукта после удаления компонентов. Коксование осуществляется при $950-1050$ °С без доступа кислорода. Выход продуктов коксования: кокса – $40-90$ %, смолы – до 10 %, бензола – до 3 %; летучие компоненты (коксовый газ) составляют $200-500$ м³/т угля, т.е. примерно на порядок выше метаноносности угольных пластов. В состав коксового газа входят: водород, метан, монооксид углерода, диоксид углерода, сероводород, непредельные углеводороды, кислород.

Таким образом, уголь представляет собой среду, содержащую в основном углерод и различные растительные добавки. Он содержит значительное количество мелких

(микро) трещин, заполненных газом. При разрушении образуются куски, внутри которых содержатся неслившиеся микротрещины, заполненные газами.

Из экспериментов для ряда сред С.Н.Журковым получена известная формула долговечности разрушения [1]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right), \quad (1)$$

где τ_0 – период колебаний молекул, находящихся в критическом состоянии; U_0 – удельная энергия активации разрушения, Дж/моль; γ – структурный коэффициент, имеющий размерность удельного объема (обычно кубический метр на моль); σ – разрушающее напряжение; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

Формула (1) соответствует общим положениям статистической термодинамики, что было показано в работах [3, 4].

Величина U_0 может иметь два физических смысла [6]: энергия разрыва межмолекулярных связей U_{xp} ; энергия аморфизации кристаллической структуры $U_{ам}$. Между энергиями U_{xp} и $U_{ам}$ существует связь: $U_{xp} = 2U_{ам}$.

Для оценки величин U_{xp} и $U_{ам}$ можно использовать формулу [7]

$$U_{ам} = 134T_{пл}.$$

Для описания гранулометрического состава кусков углей после разрушения применяется интегральное распределение Вейбула:

$$W_n = 1 - \exp(-\lambda d^m) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{d}{d_{cp}}\right)^m\right], \quad (2)$$

где λ – показатель способности угля к измельчению; m – показатель формы распределения, для большинства углей $m = 0,4 \div 1,2$; d_{cp} – параметр масштаба.

Дисперсия величины d для распределения (2) приближенно определяется так:

$$D \cong \frac{d_{cp}}{m} \quad \text{или} \quad m \cong \frac{d_{cp}}{D},$$

т.е. чем больше разброс значений d от средней величины d_{cp} , тем меньше значение параметра m .

Из условия минимума свободной энергии при разрушении горных пород в [3, 4] получена зависимость для отношения d молекул, расположенных на образующихся поверхностях трещин, ко всем молекулам в том же выделенном объеме:

$$\alpha \cong \frac{N^s}{N_\xi} = \alpha_0 \frac{U_0}{U_0 - \gamma\sigma}, \quad (3)$$

где α_0 – значение α при нормальных условиях.

Из формулы (3) следует, что чем выше приложенное разрушающее напряжение, тем больше величина α , т.е. разрушение происходит на более мелкие фракции. При хрупком разрушении энергия дробления связана с размером среднего куска соотношением

$$E_{разр} = n^* d_{cp}^2 \gamma_s = \frac{\gamma_s}{K^3 d_{cp}}, \quad (4)$$

где γ_s – поверхностная энергия; K – концентрационный критерий слияния трещин, отношение размеров слившихся трещин к их размерам до слияния.

Из формулы (4) следует, что

$$d_{cp} = \frac{\gamma_s}{K^3 E_{разр}}. \quad (5)$$

Для условий упругого разрушения

$$d_{cp} = \frac{2\gamma_s \rho_0 E}{K^3 \sigma^2}, \quad (6)$$

где ρ_0 , E – плотность и модуль упругости горной породы.

При действии исполнительных органов (шнеков, врубов, цепей и т.д.) образуются куски различного размера – от пылевых фракций до нескольких метров.

При разрушении разрываются или нарушаются межатомные связи на поверхностях дефектов и в трещинах, при этом должны быть созданы условия, обеспечивающие аморфизацию, расплав или сублимацию. Разрушение происходит в несколько этапов [3, 7]:

– образование точечных дефектов и дислокаций;

– разрыв межмолекулярных связей и образование новых поверхностей трещин отрыва;

– фазовый переход из кристаллического состояния в расплав на образующейся поверхности трещины;

– расплав не по всему объему среды, а только по поверхности трещины;

– повышение температуры поверхностного слоя до $T_{пл}$ или $T_{субл}$ на вновь образующейся поверхности трещины;

– фазовый переход молекул углерода из жидкого или твердого состояния в газ (сублимация);

– заполнение внутритрещинного пространства газом, образовавшимся внутри дефектов;

– воспламенение метана, поскольку температура воспламенения составляет 645-850 °С, а температура образующейся поверхности трещин примерно равна температуре аморфизации (500-600 °С) и в некоторых случаях – температуре плавления (950-1050 °С).

Энергия одной круглой трещины размером $l_{тр}$, имеющей два берега,

$$e_{тр} = \frac{2\pi e_{тр}^2 \gamma_s}{4}. \quad (7)$$

Если в куске содержится n^* неслившихся трещин, то энергия образования одного куска

$$e_k = \sum_i \frac{2\pi l_{три}^2 \gamma_s n^*(l_{три})}{4} + \varepsilon_k^s = \frac{2\pi \gamma_s}{4} \sum_i l_{три}^2 n^*(l_{три}) + \varepsilon_k^s, \quad (8)$$

где $n^*(l_{три})$ – критическая концентрация трещин размером l_i ; ε_k^s – энергия поверхностей, ограничивающих кусок.

Средняя энергия всех трещин в единице объема

$$\varepsilon_{cp} = \frac{\pi \gamma_s l_{cp}^2}{2} \frac{1}{K^3 l_{cp}^3} = \frac{\pi \gamma_s}{2 K^3} \frac{1}{l_{cp}}. \quad (9)$$

Величина K остается постоянной для любой иерархии слияния трещин l_i . При достижении концентрации трещин величины $n^*(l_i)$ они начинают сливаться с образованием укрупненных трещин размером $L_i = Kl_{\text{три}}$ на i -й иерархии [2].

Изменение количества газов обычно связывается с процессами сорбции и десорбции. Однако эти же процессы можно рассматривать и как фазовые переходы на поверхностях сферических неоднородностей и микротрещин при деформации угля. При этом количество газов может как увеличиваться, так и уменьшаться, что определяется минимумом свободной энергии и условиями термодинамического равновесия.

В настоящее время возможна оценка общей площади поверхностей, ограничивающих куски разрушенного угля. С этих поверхностей испаряются углерод и образованный метан. Кроме того, через вновь образованные поверхности возможна фильтрация газов из внутренних объемов кусков.

Таким образом, количество образующегося метана в первом приближении можно считать пропорциональным общей площади поверхности, ограничивающей образовавшиеся куски. Распределение кусков по размерам может быть принято соответствующим распределению Розина – Раммлера, откуда нетрудно найти и общую поверхность всех кусков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С.Н. Кинетическая концепция прочности // Вестник АН СССР. 1968. № 3. С.46-52.
2. Куksenko В.С. Диагностика и прогнозирование разрушения крупномасштабных объектов // Физика твердого тела. 2005. Т.47. Вып.5. С.788-792.
3. Менжулин М.Г. Модель фазовых переходов на поверхностях трещин при разрушении горных пород // Физическая мезомеханика. 2008. Т.2. № 4. С.75-80.
4. Менжулин М.Г. Фазовые переходы на поверхностях трещин при разрушении горных пород // Доклады АН РФ. 1993. № 3. Т.328. С.305-307.
5. Новикова В.Н. Надмолекулярно-поровая структура и сорбционная способность углей в комплексе геологических факторов прогноза и оценки метаноносности угольных пластов. Saarbrücken: Изд. дом «Lambert Academic Publishing», 2012. 236 с.
6. Ставрогин А.Н. Прочность горных пород и устойчивость выработок на больших глубинах / А.Н.Ставрогин, А.Г.Протосеня. М.: Недра, 1986. 270 с.
7. Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1965. Т.4. 400 с.

REFERENCES

1. Zhurkov S.N. Kinetic concept of durability // Vestnik AN USSR. 1968. N 3. P.46-52.
2. Kuksenko V.S. Large-scale objects destruction diagnostics and forecasting // Fizika tverdogo tela. 2005. Vol.47. Iss.5. P.788-792.
3. Menzhulin M.G. Phase transition model on crack face at destruction of rock // Fizicheskaya mezomehanika. 2008. Vol.2. N 4. P.75-80.
4. Menzhulin M.G. Phase transition on crack face at destruction of rock // Doklady AN RF. 1993. N 3. Vol.328. P.305-307.
5. Novikova V.N. Supramolecular-poral structure and sorptive capacity of coal in complex geological factors for evaluation and forecast the methane concentration coal seams. Saarbrücken: Publ. house «Lambert Academic Publishing», 2012. P.236.
6. Stavrogin A.N., Protosenya A.G. Rock strength and openings strength at great depth. Moscow: Nedra, 1986. 270 p.
7. Physical encyclopedic dictionary. Moscow: Sov. entsiklopediya, 1965. Vol.4. 400 p.